



Université Claude Bernard



Lyon 1

# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **15 octobre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame MAROCCO STUARDI Francesca**

Titre de la thèse : « *Optimisation de la chimie covalente des polyamines avec le CO<sub>2</sub> par méthodes supramoléculaires* »

## Résumé



Le projet porté par cette thèse est le développement d'agents de captage du CO<sub>2</sub> destinés à être utilisés dans le procédé de lavage aux amines en faisant appel aux principes de la chimie supramoléculaire.

Le premier chapitre présente l'état de l'art en matière de « Carbon Capture, Utilization and Storage » (CCUS), qui regroupe l'ensemble des technologies proposées jusqu'à présent pour le traitement du CO<sub>2</sub> dérivé de la combustion.<sup>1</sup>

Le deuxième chapitre présente l'étude de plusieurs polyamines commerciales et synthétiques en tant qu'agents de captage du CO<sub>2</sub> dans l'eau et dans le méthanol. Les polyamines réagissent avec le CO<sub>2</sub> en générant des librairies dynamiques de carbamates et carbonates, qui peuvent évoluer par suite d'un changement des conditions du système grâce à la réversibilité des liaisons N-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> et O-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Les systèmes ont été étudiés par spéciation RMN pour quantifier les différentes espèces et corrélérer leur évolution avec l'augmentation du taux de charge en CO<sub>2</sub>. Cette approche a permis d'identifier un mécanisme de captage coopératif entre la Diéthylènetriamine et le CO<sub>2</sub> dans le méthanol<sup>2</sup> et d'établir une relation entre la longueur

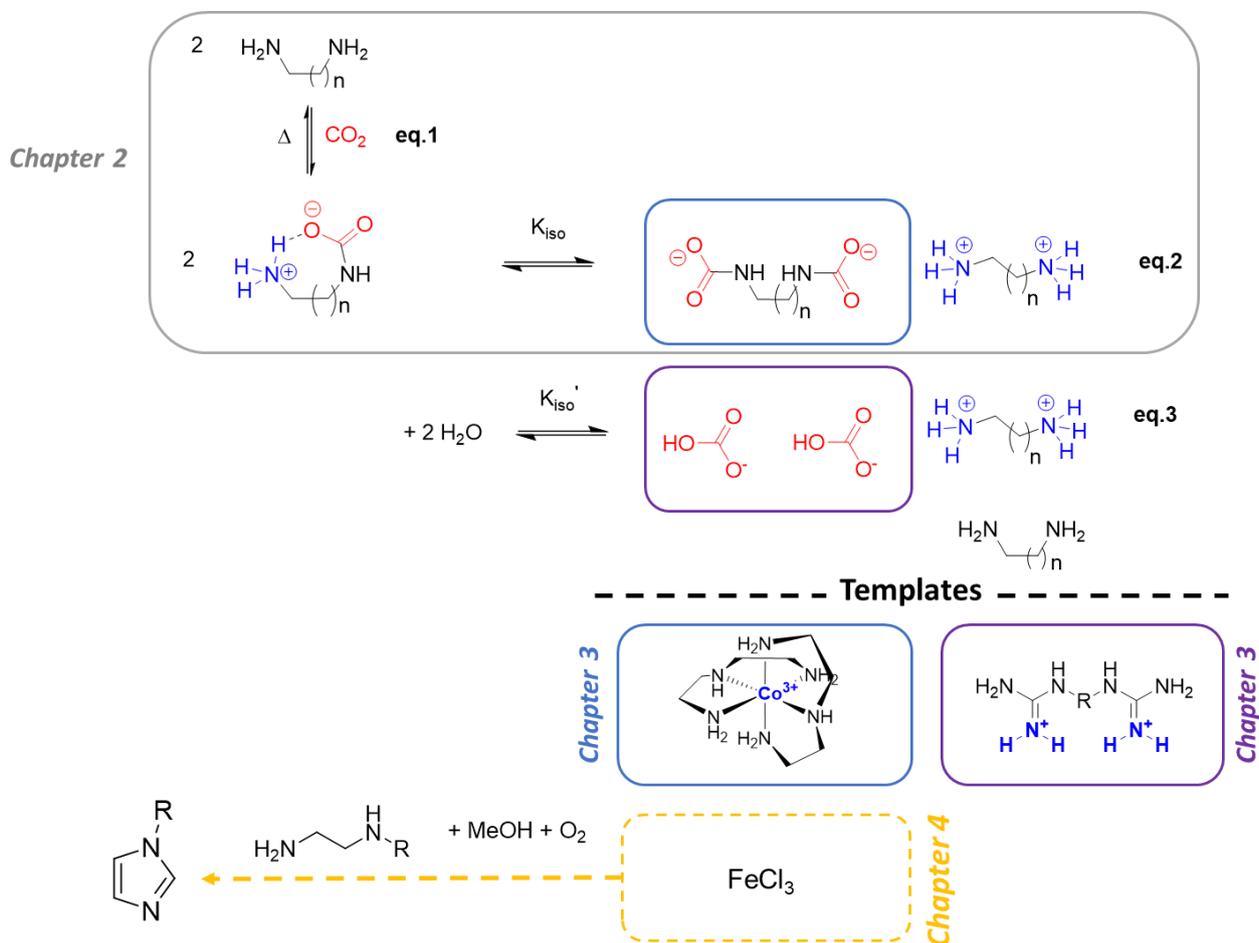


Figure 1: Représentation des résultats présentés dans ce manuscrit de thèse. Chapitre II : étude de polyamines en tant qu'agents de captage du CO<sub>2</sub>. Chapitre III : Développement d'espèces «template», complexes de Cobalt pour les bicarbamates et sels de bisguanidinium pour le bicarbonate. Chapitre IV : étude de la réactivité entre le FeCl<sub>3</sub> et les polyamines aliphatiques en présence de dioxygène dans le méthanol.

de chaîne des  $\alpha,\omega$ -diamines et la production de bicarbamates (eq.2).

Le troisième chapitre présente plus en détail l'application de la chimie supramoléculaire à ces systèmes de captage du CO<sub>2</sub>. Des espèces «template» ont été développées pour influencer les équilibres de captage.

Une série de complexes de coordination du Cobalt ont été étudiés en tant que «template» pour les polycarbamates. Une étude spectroélectrochimique a été menée pour caractériser l'influence du CO<sub>2</sub> sur la vitesse d'oxydation du Co<sup>II</sup> en Co<sup>III</sup>.

Des sels de bisguanidinium ont été appliqués en tant qu'additifs pour des solutions d'amines. Ces «template» organiques induisent une amplification de la production de bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), stabilisé par la formation de ponts salins avec les guanidiniums (eq.3).<sup>3</sup> Les additifs permettent d'augmenter la capacité cyclique des systèmes sans modifier leur cinétique d'absorption, ce qui démontre l'efficacité de l'approche supramoléculaire pour la conception d'agents de captage du CO<sub>2</sub>.<sup>4</sup>

Le quatrième chapitre se concentre sur l'étude de la réaction spontanée entre le trichlorure de Fer, la Diéthylènetriamine et le méthanol. En présence de dioxygène, le Fer initie un mécanisme réactionnel comprenant oxydation et condensation inter et intramoléculaire qui génère un mélange d'imidazoles

substitués. L'obtention d'architectures complexes via la condensation d'espèces simples, par action du Fer et de l'oxygène, rappelle des mécanismes de chimie prébiotique.

Le cinquième chapitre présente un système intégré de captage et transformation du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique. Des rendements élevés en produits de réduction gazeux (CO) et solubles (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ont été obtenus par le couplage de la PMDETA (Pentaméthyl-diéthylène-triamine) avec un catalyseur Mn-bipyridil hétérogène.

### **Bibliographie**

1. F. Marocco Stuardi, F. MacPherson and J. Leclaire, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, **16**, 71-76.
2. J. Septavaux, C. Tosi, P. Jame, C. Nervi, R. Gobetto and J. Leclaire, *Nature Chemistry*, 2020, **12**, 202-212.
3. D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert and C. L. Liotta, *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, **70**, 5335-5338.
4. F. Marocco Stuardi, C. Tosi, M. Ducreux, A. Baudouin and J. Leclaire, *Journal of the American Chemical Society*, 2021, *Submitted*